



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09071854 A**(43) Date of publication of application: **18 . 03 . 97**

(51) Int. Cl

C23C 8/22(21) Application number: **08167808**(22) Date of filing: **27 . 06 . 96**(30) Priority: **27 . 06 . 95 JP 07161218**(71) Applicant: **DAIDO HOXAN INC**(72) Inventor:
**KITANO KENZO
MORI TAKESHI
HAYASHIDA TADASHI
YOKOYAMA TOSHIKO
TAWARA MASAOKI**(54) **CARBOHARDENED WATCH MEMBER OR ORNAMENT AND PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart excellent surface rigidity to a product, at the time of producing a watch member or an ornament using an austenitic metal, by executing carburizing treatment after fluorination treatment and regulating the depth and hardness of a carbohardened layer and the formation of carbides in the carburized layer.

SOLUTION: A base metal is composed of an austenitic stainless steel contg., by weight, 15 to 25% Cr or furthermore contg. 1.5 to 4% Mo. After forming, this is subjected to carburizing treatment, and a carbohardened layer composed of austenitic phases is formed to a depth

of 10 to 50 μ m from the surface in such a manner that there occurs no intrusion of carbon atoms into the base metal crystal lattices and no formation of solid solution, thus, to cause no formation of coarse chromium carbides. Furthermore, the micro Vickers hardness of the carburized layer is regulated to 700 to 1050. At the time of the carburizing treatment, it is subjected to fluorination treatment of executing holding under heating at 300 to 500°C in a gaseous fluorine atmosphere, is thereafter subjected to heating treatment in a gas contg. NH₃ and is then carburized at 400 to 500°C in a carburizing gaseous atmosphere contg. carbon monoxide to regulate the maximum carburizing concn. to 1.2 to 2.6wt.%.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71854

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月18日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 3 C 8/22

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 8/22

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-167808

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月27日

(31) 優先権主張番号 特願平7-161218

(32) 優先日 平7(1995) 6月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000126115

大同ほくさん株式会社

北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地

(72) 発明者 北野 憲三

大阪府河内長野市小山田町1498-1

(72) 発明者 森 剛士

大阪府大阪市鶴見区横堤3-3-26

(72) 発明者 林田 忠司

大阪府堺市上野芝向ヶ丘町5-13-24

(72) 発明者 横山 とし子

大阪府高石市羽衣2-1-C-303

(72) 発明者 田原 正昭

大阪府高槻市宮之川原5丁目35-4

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類およびそれらの製法

(57) 【要約】

【課題】 オーステナイト系金属本来の耐蝕性を失わず、かつ、高い表面硬度を有する浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類およびそれらの製法を提供する。

【解決手段】 母材が、オーステナイト系金属からなる時計部材もしくは装飾品類であって、表面から10～50 μ mの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、上記浸炭硬化層中には粗大クロム炭化物粒子が存在しないようにしている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材が、オーステナイト系金属からなる時計部材もしくは装飾品類であって、表面から10～50 μ mの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層中には粗大クロム炭化物粒子が存在していないことを特徴とする浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類。

【請求項2】 母材が、オーステナイト系金属からなる時計部材もしくは装飾品類であって、表面から10～50 μ mの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層が、炭素原子が母材格子中に侵入固溶してクロム炭化物を形成せず母材同様のオーステナイト相から形成されていることを特徴とする浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類。

【請求項3】 浸炭硬化層の硬度が、マイクロビッカース硬度で700～1050(Hv)に形成されている請求項1または2記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類。

【請求項4】 オーステナイト系金属が、クロムを15～25重量%含有するオーステナイト系ステンレスである請求項1～3のいずれか一項に記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類。

【請求項5】 オーステナイト系金属が、モリブデンを1.5～4重量%含有するオーステナイト系ステンレスである請求項1～4のいずれか一項に記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類。

【請求項6】 浸炭硬化層中の最大炭素濃度が1.2～2.6重量%である請求項1～5のいずれか一項に記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類。

【請求項7】 オーステナイト系金属からなる材料を、所定の時計部材もしくは装飾品類の形状に成形加工し、フッ素系ガス雰囲気下で加熱状態で保持することによりフッ化処理し、ついで一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下で加熱状態で保持して浸炭処理することにより表面に浸炭硬化層を形成することを特徴とする浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類の製法。

【請求項8】 浸炭処理の際の温度が、400～500℃に設定されている請求項7記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類の製法。

【請求項9】 フッ化処理の際の温度が、300～500℃に設定されている請求項7または8記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類の製法。

【請求項10】 時計部材もしくは装飾品類を、フッ化処理終了後、浸炭処理の前に、NH₃を含むガス雰囲気下で加熱状態で保持する請求項7～9のいずれか一項に記載の浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高度の耐蝕性と高い表面硬度の双方を備えた浸炭硬化時計部材もしくは装

飾品類およびそれらの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 時計用バンドやケーシング等の時計部材、もしくは、装飾用プレスレット等の装飾品類等においては、従来から、耐蝕性を向上させるため、Niメッキや金メッキなどの湿式メッキ、あるいは、PVD（物理蒸着法）等によるTiNコーティング等の硬質メッキが施されることが多かった。ところが、これらのコーティング方法では、上記メッキ皮膜やコーティング皮膜の密着性が低いことから、皮膜剥離を起こしやすく、時計部材や装飾品類の寿命が短くなるという問題がある。また、ステンレスらしい本来の質感が失われて見栄えが悪いという問題もある。そこで、耐蝕性の良いオーステナイト系ステンレス材を、上記のようなメッキ等を施さずにそのまま用いた時計部材や装飾品類等が多くなってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のようなオーステナイト系ステンレス材をそのまま用いた時計部材や装飾品類は、耐蝕性に富んでおり錆にくい反面、表面剛性に欠けることから、製品表面に引っかかり傷や打撲傷が付きやすく、それらが目立って外観品質が早期に低下するという欠点を有している。

【0004】 そこで、オーステナイト系ステンレス材を用いた時計部材や装飾品類について、窒化等のような浸透硬化処理を適用することも検討されている。このうち、窒化処理は、オーステナイト系ステンレス材の表面から、内部に窒素原子を拡散浸透させて、その表面層を硬質窒化層に形成するという方法である。この方法では、製品の表面硬度は向上するものの、肝心の耐蝕性が低下するという大きな問題がある。そのうえ、磁性を帯びたり、製品の表面粗度が悪くなるという難点もあるため、特に、時計部材や装飾品類に適用するのは不適當である。このように、窒化によって耐蝕性が低下するのは、窒化層中において、オーステナイト系ステンレス材自体に固溶するクロム原子（このクロム原子によって耐蝕性の向上が実現される）が、窒化により、CrN、Cr₂N等のクロム窒化物となって消費され、母材中の固溶量が減少することによるものと考えられる。また、このような窒化物の生成により、表面が膨れたり、表面粗度が悪くなる等の問題が生じる。これらのような問題から、オーステナイト系ステンレス材の時計部材や装飾品類について、窒化処理は適用されていないのが実情である。

【0005】 また、上記浸透硬化処理の他の方法として、浸炭法が存在する。従来の浸炭法は、金属材の表面を、炭素分を含有する浸炭性ガスと接触させ、表面層中に炭素原子を拡散浸透させ、硬質な浸炭層を形成するというものである。このような浸炭法においては、炭素原子の浸透性と固溶限度を考慮し、一般に鉄のA₁変態点

である700℃以上の温度で浸炭処理が行われる。しかし、通常、ステンレスのように高濃度のクロムを含有する金属を700℃以上の高温で浸炭すると、 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 等のような熱力学的に安定なクロム炭化物が、粒界や積層欠陥に多量に析出することが知られている。これらの炭化物が析出すると、母材中に固溶するクロム量が減少して耐蝕性ははなはだしく低下する。さらに、鉄の再結晶温度をはるかに越えた温度（鉄の再結晶温度は略450℃）に長時間保持されることとなり、母材が軟化して材料の芯部の強度も著しく低下するうえ、析出したクロム炭化物も粗大化するため、浸炭層の硬度は一般的に低く、せいぜい表面硬度でHv600～650程度のものしか得られない。

【0006】さらに、上記浸炭処理において、母材の軟化やクロム炭化物の粗大化を防止するため、例えば、浸炭温度を500℃以下に設定した場合には、オーステナイト系ステンレス材の表面に形成されている不働態酸化皮膜の存在により、N、C等の浸入型固溶元素の浸透が困難で、十分な硬化層を得ることができないという問題がある。また、上記のような低温度域においては、炭素源ガスとして使用されるCOが、 $[2CO \rightarrow C + CO_2]$ の反応（いわゆる、ブドアー反応）を生じるため、炉内に多量のカーボンが析出するという問題がある。一方、グロー放電を利用したイオン窒化法によれば、400～700℃の広い温度範囲で処理が行われるため、強固な不働態酸化皮膜を有するオーステナイト系ステンレス材でも窒化は可能であるが、上記のような浸炭処理の場合には、500℃以下という低温度域では、析出したカーボンにより炉内が汚染されるため、放電作用が不調となって実用的には処理不可能である。これらのような理由から、オーステナイト系ステンレス材の時計部材や装飾品類に対して浸炭処理を行うという技術の適用は考慮されていない。

【0007】上記のように、耐蝕性が良く、かつ、表面硬度の高い時計部材もしくは装飾品類は開発されていないのが実情である。

【0008】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、オーステナイト系金属本来の耐蝕性を失わず、かつ、高い表面硬度を有する浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類およびそれらの製法の提供をその目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、母材が、オーステナイト系金属からなる時計部材もしくは装飾品類であって、表面から10～50μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層中には粗大クロム炭化物粒子が存在していない浸炭硬化時計部材もしくは装飾品類を第1の要旨とし、オーステナイト系金属からなる材料を、所定の時計部材もしくは装飾品類の形状に成形加工し、フッ素系ガス雰囲気下で加熱状態で保

持することによりフッ化処理し、ついで一酸化炭素を含む浸炭性ガス雰囲気下に加熱状態で保持して浸炭処理することにより表面に浸炭硬化層を形成する浸炭硬化時計部材もしくは装飾品の製法を第2の要旨とする。

【0010】本発明者らは、オーステナイト系金属に対する表面硬度を向上させるため、一連の研究を重ねる過程で、浸炭処理に際し、フッ素系ガスで前処理すると、オーステナイト系ステンレス等のオーステナイト系金属に対し、鋼のA₁変態点以下の低温での浸炭処理が可能になるのではないかと着想し、これに基づき一連の研究を重ねた。この研究の過程で、前記の着想のように、浸炭処理に先立ち、または、浸炭処理と同時に、フッ素系ガスで処理すると、オーステナイト系金属表面の不働態酸化皮膜がフッ化膜に変換され、従来、不可能視されていた低温域での浸炭処理が可能になるのである。そして、その浸炭処理の温度も従来のような700℃以上の温度ではなく500℃以下の温度にすると、形成される浸炭硬化層中には粗大クロム炭化物粒子が存在しなくなることを見いだした。さらに、炭素の浸入固溶により、浸炭硬化層にはオーステナイト相の結晶格子に大きな歪みが生じ、浸炭層の硬度が非常に高くなることを突き止めた。そして、時計部材もしくは装飾品類をオーステナイト系金属により形成し、上記のような処理を施すことにより、その表面から10～50μmの深さの表面層が浸炭硬化層に形成され、しかも、オーステナイト系金属自体の有する耐蝕性が殆ど損なわれないことを見だし、本発明に到達した。このようにして得られた浸炭硬化時計部材および装飾品類は、表面層が硬質で耐蝕性に優れ、しかも、従来のように表面が膨れたり、表面粗度が悪くなる等の難点もない。

【0011】ここで、本発明において、粗大クロム炭化物粒子が存在していないとは、金属材料の結晶構造解析に一般に使用されるX線回折計(X-Ray Diffraction meter)によって、 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 等の結晶質のクロム炭化物が確認できない状態をいう。すなわち、オーステナイト系金属の基相であるオーステナイト相(γ相)は、その結晶構造が面心立方格子で格子定数が $a = 3.59 \text{ \AA}$ であることから、X線回折により特定の回折ピークが得られる。これに対し、 $Cr_{23}C_6$ は、同じ面心立方格子であっても、格子定数が $a = 10.6 \text{ \AA}$ であり、 Cr_7C_3 は、三方晶で格子定数が $a = 14.0 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.53 \text{ \AA}$ であり、 Cr_3C_2 は、斜方晶で格子定数が $a = 5.53 \text{ \AA}$ 、 $b = 2.821 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.49 \text{ \AA}$ である。このように、これらのクロム炭化物は、上記オーステナイト相とは結晶構造や格子定数が異なるため、上記オーステナイト相で得られるX線回折ピークとは異なるX線回折ピークを生じる。したがって、浸炭硬化層に粗大クロム炭化物粒子が存在すると、X線回折によってオーステナイト相単相の場合には見られないクロム炭化物のX

線回折ピークが現出することになる。一方、本発明における浸炭硬化層は、母材の格子原子の間に炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物を形成せず母材同様のオーステナイト相から形成されている。また、上記炭素原子の侵入固溶によつては、クロム炭化物だけでなく、他の鉄系の粗大炭化物粒子も形成されない。このため、X線回折によつてもクロム炭化物等の炭化物のX線回折ピークが現れないのである。ここで、上記粗大クロム炭化物粒子および粗大炭化物粒子とは、通常、粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒状のものをいうが、これより微細なクロム炭化物等の炭化物であれば、浸炭硬化層中に含有されていたとしても表面硬度や耐食性の向上等の効果には支障がなく、X線回折によつてもクロム炭化物等の炭化物のX線回折ピークは現れない。すなわち、本発明において粗大クロム炭化物粒子が存在していないとは、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の超微細なクロム炭化物等の炭化物が含有されたものを含むものとする。

【0012】また、時計部材もしくは装飾品類を構成するオーステナイト系金属が、クロムを15～25重量%含有するオーステナイト系ステンレスである場合には、常温での冷間加工によつても、オーステナイト相が安定であり、各種形状に加工した後においても炭素原子が侵入固溶して起こる格子歪みによる硬化作用が充分得られる。さらに、オーステナイト系金属が、モリブデンを1.5～4重量%含有するオーステナイト系ステンレスである場合には、浸炭による耐蝕性の低下が一層小さくなるという効果が得られるようになる。また、上記浸炭硬化層中の最大炭素濃度を、1.2～2.6重量%にした場合には、オーステナイト相の格子歪みがさらに大きくなり、表面硬度が一層高くなる。なお、フッ化処理終了後、浸炭処理の前に、中間処理として NH_3 を含むガス雰囲気下で加熱保持した場合には、浸炭硬化層の形成が安定化する。

【0013】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0014】本発明は、オーステナイト系金属より形成された時計部材もしくは装飾品類（以下「時計部材等」と称する）に対して、フッ素系ガスを用いフッ化処理したのち、浸炭処理を施すことにより、その表面に浸炭硬化層を形成するものである。

【0015】本発明の対象である時計部材としては、時計用バンドやケーシング、文字盤外周のリング、あるいは時計本体とベルトとを接続するピン類等各種のものがあげられる。また、装飾品類としては、装飾用のブレスレット、髪留め（いわゆる「バレッタ」）、キーホルダー等各種のものがあげられる。これらの時計部材もしくは装飾品類には、オーステナイト系ステンレス材等のオーステナイト系金属材料が多く使用されている。

【0016】上記オーステナイト系金属としては、オー

ステナイト系ステンレス、例えば鉄分を50重量%（以下「wt%」と略す）以上含有し、クロム分を10wt%以上含有するオーステナイト系ステンレス等が挙げられる。具体的には、SUS316、SUS304等の18-8系ステンレス材や、クロムを23wt%、ニッケルを13wt%含有するオーステナイト系ステンレスであるSUS310や309、さらに、クロム含有量が23wt%、モリブデンを2wt%含むオーステナイト-フェライト2相系ステンレス材等が挙げられる。さらに、耐熱鋼であるインコロイ（Ni30～45wt%-Cr10wt%以上、残部Fe等）も含まれる。また、上記オーステナイト系金属には、ニッケル45wt%以上、クロム20wt%、鉄30wt%、その他モリブデン等を含むニッケル基合金も含まれる。このように、本発明においてオーステナイト系金属とは、常温で実質的（実質的とは、60wt%以上がオーステナイト相を有することをいう）に、オーステナイト相を呈する全ての金属を意味し、従つて、ニッケルをオーステナイト安定化元素であるマンガンで置換したような、Fe-Cr-Mn系金属も含まれる。これらの中でも、浸炭硬化層深さの点と素材価格の点からは、Ni含有量の出来るだけ小さい安定型ステンレスが望ましいが、耐蝕性の観点からは、Ni含有量が多く、しかも、有価元素であるMoを1.5～4wt%程度までの範囲で含有するステンレスが望ましい。また、最も好適な金属としては、クロム含有量が15～25wt%で、常温の加工によつてもオーステナイト相の安定な安定型ステンレスであり、前述したようにこの安定型ステンレスに1.5～4wt%のMoを添加したものが最も好適である。

【0017】つぎに、上記のようなオーステナイト系金属により形成された時計部材等に対し、浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でフッ化処理が行われる。なお、このフッ化処理は浸炭処理と同時に進めてもよい。このフッ化処理には、フッ素系ガスが用いられる。上記フッ素系ガスとしては、 NF_3 、 CF_4 、 SF_4 、 C_2F_6 、 BF_3 、 CHF_3 、 HF 、 SF_6 、 WF_6 、 SiF_4 、 ClF_3 等からなるフッ素化合物ガスが挙げられ、これらは、単独でもしくは2種以上併せて使用される。また、これらのガス以外に、分子内にフッ素[F]を含む他のフッ素系ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。また、このようなフッ素化合物ガスを熱分解装置で熱分解させて生成させた F_2 ガスや、あらかじめ作られた F_2 ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。このようなフッ素化合物ガスと F_2 ガスとは、場合によって混合使用される。そして、上記フッ素化合物ガス、 F_2 ガス等のフッ素系ガスは、そのみで用いることもできるが、通常は N_2 ガス等の不活性ガスで希釈されて使用される。このような希釈されたガスにおけるフッ素系ガス自身の濃度は、容量基準で、例えば、10000～100000ppmであ

り、好ましくは20000~70000ppm、より好ましくは、30000~50000ppmである。このフッ素系ガスとして最も実用性を備えているのはNF₃である。上記NF₃は、常温でガス状であり、化学的安定性が高く、取扱いが容易である。このようなNF₃ガスは、通常、上記N₂ガスと組み合わせて、上記の濃度範囲内で用いられる。

【0018】上記フッ化処理についてより詳しく述べると、本発明では、まず、オーステナイト系金属を所定の形状に加工した時計部材等を未処理のまま炉内に入れ、上記濃度のフッ素系ガス雰囲気下に、加熱状態で保持し、フッ化処理する。この場合、加熱温度は、250~600℃、好適には、300~500℃の温度範囲で行われる。上記フッ素系ガス雰囲気中での上記時計部材等の保持時間は、通常は、10数分~数十分に設定される。上記時計部材等をこのようなフッ素系ガス雰囲気下で処理することにより、その表面に形成されたCr₂O₃を含む不動態皮膜がフッ化膜に変化する。このフッ化膜は、上記不動態皮膜に比べ、浸炭の際の炭素原子の浸透を容易にすると予想され、時計部材等の表面は、上記フッ化処理によって炭素原子の浸透の容易な表面状態になるものと推測される。

【0019】つぎに、上記のようなフッ素処理を行った後、浸炭処理を行う。浸炭処理は上記時計部材等を400~500℃の温度、好適には400~480℃の温度に加熱し、炉内を浸炭用ガス雰囲気にして行われる。浸炭温度を上記のように低い温度範囲に設定することにより、浸炭層中にCr₂₃C₆等の結晶質のクロム炭化物が析出せず、母材中のクロム原子が消費されないため、浸炭硬化層の耐蝕性が維持される。また、低温域での処理であるため、炭化物の粗大化も起こらず、しかも、母材芯部の軟化による強度低下も少ない。上記浸炭用ガスとしては、炭素源ガスとしてCOを用い、通常、このCOとH₂、CO₂、N₂の混合ガスの形で使用される。この浸炭性ガスの浸炭能力(カーボンポテンシャル:P_c値)は、通常、雰囲気中のCOおよびCO₂の分圧値P_{co}、P_{co2}を用いて下記の式で表される。このP_c値が大きいと、浸炭能力が大きくなり、表面炭素濃度が高くなって表面硬度が高くなるが、炉内のすすの発生が多くなる。それとは反対に、上記P_c値が小さいと浸炭能力が小さくなり、表面炭素濃度が低くなって表面硬度は低くなる。また、上記P_c値は、一定の限界点以上に設定したとしても、形成される浸炭硬化層の表面硬度には限界があることも判明している。

【0020】

【数1】 $P_c = (P_{co})^2 / P_{co2}$

【0021】このように処理することにより、オーステナイト系金属から形成された時計部材等の表面に「炭素」の拡散浸透層(浸炭硬化層)が均一に形成される。この浸炭硬化層には、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Cr₃

C₂等のような結晶質のクロム炭化物は生成されず、T. E. M. (透過型電子顕微鏡)での観察によれば、粒径0.1μm以下の極めて微細な金属の炭化物が認められるのみである。また、この超微細炭化物は、T. E. M. のスペクトル分析によれば、母材と同一の化学組成を有しており、格別にCrとCが結合した結晶質の炭化物で構成されていない。さらに、上記浸炭硬化層は、炭素原子が母材格子中に侵入固溶してクロム炭化物を形成せず母材同様のオーステナイト相から形成されている。この多量の炭素原子の侵入固溶により浸炭硬化層は大きな格子歪を起こしている。上記微細炭化物と格子歪みとの複合効果により、浸炭硬化層の硬度の向上を実現し、マイクロビッカース硬度でHv700~1050という高硬度が得られる。しかも、結晶質のクロム炭化物が生成せず、母材中のクロム原子を消費しないことから、耐蝕性も未処理材と同程度を維持している。また、浸炭処理した後の時計部材等の表面には、最表層に極薄い酸化異常層が形成されるため、黒色を呈するが、機械的研磨加工あるいは酸洗等の仕上げ処理により、上記酸化異常層を取り除くことにより、未処理材と変わらないステンレス特有の金属光沢のある表面外観を得ることができる。そして、この浸炭硬化層は、JIS 2371による塩水噴霧試験(SST)で、2000時間以上全く発錆しないという優れた耐蝕性を示す。

【0022】上記のようなフッ化処理および浸炭処理は、例えば、図1に示すような金属製のマッフル炉で行われる。すなわち、このマッフル炉内において、まずフッ化処理をし、ついで浸炭処理を行う。図1において、1はマッフル炉、2はその外殻、3はヒータ、4は内容器、5はガス導入管、6は排気管、7はモーター、8はファン、11は金網製のかご、13は真空ポンプ、14は排ガス処理装置、15、16はポンペ、17は流量計、18はバルブである。上記炉1内に、例えばオーステナイト系ステンレス材からなる時計部材等10を入れ、ポンペ16を流路に接続しNF₃等のフッ素系ガスを炉1内に導入して加熱しながらフッ化処理をし、ついで排気管6からそのガスを真空ポンプ13の作用で引き出し排ガス処理装置14内で無毒化して外部に放出する。つぎに、ポンペ15を流路に接続し炉1内に先に述べた浸炭用ガスを導入して浸炭処理を行い、その後、排気管6、排ガス処理装置14を経由してガスを外部に排出する。この一連の作業によりフッ化処理と浸炭処理がなされる。また、浸炭処理の後には、適宜バーンアウト等を行い、炉内に析出したカーボン等を除去することが行われる。なお、処理に使用する炉は、図1に示すような1室型の炉だけでなく、フッ化処理と浸炭処理とを別室で行う2室型の炉を用いてもよい。

【0023】この浸炭硬化層組織の特性をさらに詳しく調査するため、時計部材等の原材料に使用すると同一のSUS316材の板状ピース(b)を、本発明の処理

10

20

30

40

50

方法により処理を行い、X線回折に供した。すなわち、上記板状ピース（b）を炉内に入れ、 $\text{NF}_3 + \text{N}_2$ （ NF_3 3容量%（以下「vol%」と称す）、 N_2 97 vol%）のフッ素系ガス雰囲気下において、350℃で10分間フッ化処理し、ついで、上記フッ素系ガスを炉から排出したのち、浸炭性ガス（ CO 20 vol% + O_2 2 vol% + H_2 40 vol% 混合ガス、残部 N_2 ）を炉内に導入し、480℃で16時間保持し、浸炭処理を行った。また、上記板状ピース（b）との比較用ピースとして、未処理材ピース（a）および浸炭処理温度を600℃として硬化層を形成させたピース（c）を作製した。上記3種類のピース（a）（b）（c）のX線回折結果を図2に示す。600℃で処理したピース〔図2（c）〕には、 Cr_{23}C_6 、 Mo_2C のような通常予想される炭化物の回折線が認められるが、本発明による480℃で浸炭処理したピース〔図2（b）〕には、上記のような炭化物のピークはなく、結晶質のクロム炭化物が生成していないことがわかる。したがって、母材中に残存するクロム成分が多く、耐蝕性が高いものとみられる。

【0024】また、浸炭硬化層の硬度の向上は、炭素原子の侵入固溶によるオーステナイト相の格子歪み発生に起因することが考えられる。これは、480℃での浸炭処理品〔図2（b）〕の基相であるオーステナイト相のピーク位置は、未処理材〔図2（a）〕のそれと比べ著しく低角側（左側）にシフトしていることから、浸炭処理したピース〔図2（b）〕には、大きな格子歪みが生じていることが明らかである。なお、上記X線回折は、 RINT1500 装置を用い、50kV、240mA、Cuターゲット条件下で行った。

【0025】上記X線回折によれば、浸炭硬化層は、粗大クロム炭化物粒子が存在せず、未硬化層と同一組織の結晶構造をもつオーステナイト相（ γ -相）のみから形成されていて、炭素の侵入固溶によって結晶格子が等方に拡張しているだけであることが明らかである。

【0026】また、上記浸炭処理したピース（b）

（c）および440℃で浸炭処理したピース（d）の浸炭硬化層中の炭素濃度のEPMA分析結果を図3～図5に示す。本発明における代表的な温度範囲である480℃で浸炭処理したピース（b）〔図3〕および440℃で浸炭処理したピース（d）〔図4〕では、最大炭素濃度は、1.8～2.0wt%にも達している。これに対し、600℃で処理したピース（c）〔図5〕においては、最大炭素濃度が1.03wt%と相当低い。このように、本発明では、浸炭硬化層の炭素濃度が非常に高いことがもうひとつの特徴であり、高硬度の浸炭硬化層が形成される一因となっている。なお、本発明において形成される浸炭硬化層において、炭素濃度が最大になるところは、図3～図5のEPMA分析結果からも明らかのように最表面である。この表面の最大炭素濃度は、浸炭

処理の際の雰囲気ガスのカーボンポテンシャル（ P_c 値）によって変化するが、本発明で実施される温度領域である400～500℃での処理によって形成される浸炭硬化層では、最大炭素濃度が1.2～2.6wt%の範囲の値をとることが判明している。

【0027】本発明の方法による浸炭硬化層の深さは、処理温度を一定とすれば処理時間に依存する。通常の浸炭処理によれば、0.1mmから数mm程度の深さの拡散層が形成されるものであるが、本発明では、処理温度が500℃以下と低いために母材がそれほど軟化せず、しかも、時計部材等という最終製品の要求からして、それほど大きな面圧負荷がかからないため、0.1mm以下、それも10～50μm程度の浸炭硬化層が得られれば充分である。本発明の方法による温度範囲では、3～30時間程度の処理時間で得ることができる。

【0028】本発明の時計部材等は、浸炭処理後に、機械的研削研磨もしくは酸処理後バレル研磨等の最終仕上げ処理が行われる。これらの加工によって、最表面に形成された1～3μmの酸化異常層が除去され、ステンレス本来の金属光沢を有した表面外観が得られる。また、本発明では、フッ化処理を施した後に浸炭処理を行うのであるが、炉内の状況等によっては、フッ化処理の後すぐに浸炭処理に入るのではなく、中間処理として一旦 NH_3 を20～40分程度炉内に吹き込み、その後浸炭処理をすることも行われる。このような NH_3 による中間処理を行うことにより、浸炭硬化層の形成が安定するという利点がある。これは、 NH_3 の添加により一時的に最表層部分に微量の CrN が生成したことが影響しているものと推察される。上記中間処理を行った場合には、 NH_3 を用いない場合と比べ、生成した浸炭硬化層表面の、酸化異常層の厚さが若干増加する。この際の異常層の除去は、酸処理によって行うことが望ましい。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明によるオーステナイト系金属による時計部材等は、ステンレス本来の光沢に由来する装飾性を備え、鋼の焼入れ品以上の表面硬度と、高度の耐蝕性とを有している。したがって、従来のメッキ品等に比べ、いかなる環境の下でも当初の美観さを保持することができる。

【0030】つぎに、実施例について説明する。

【0031】

【実施例1】SUS316L材（ Cr 18wt% - Ni 12wt% - Mo 2.5wt%）から成形加工した腕時計の文字盤を複数個準備した。この文字盤を、まず、図1に示す炉に装入したのち、480℃まで昇温した。ついで、フッ素系ガス（5 vol% NF_3 + 95 vol% N_2 混合ガス）を炉内に15分間吹き込み、フッ化処理を行った。つぎに、フッ素系ガスを排出したのち浸炭性ガス（ CO 10 vol% + H_2 20 vol% + CO_2 1 vol%、残部 N_2 の混合ガス）を吹き込み、その状態

で12時間保持して浸炭処理を行ったのち取り出した。浸炭処理後の文字盤の外観は黒色を帯びていたが、この内の1個をバレル研磨加工により黒色の異常層を除去したところ、ほぼ処理前と同様のステンレス特有の光沢を有する外観となった。この文字盤について硬化層の状況を調べると、表面硬度は、Hv850～920（芯部硬度はHv240）、硬化層の深さは、30μmであった。一方、浸炭処理直後の黒色のもののうち別の1個を、50℃に加熱した15vol%HNO₃-5vol%HF水溶液に20分間浸漬した後、バフ研磨を施した*10

| | 表面硬度 (Hv) () 内は芯部硬度 | 硬化層深さ (μm) | SST発錆までの 時間 (時間) |
|--------------|-------------------------|---------------|---------------------|
| バレル研磨 処理品 | 850～920 (240) | 30 | 2000以上 |
| 酸洗処理品 | 830～880 | 29 | 2000以上 |

【0033】

【実施例2】実施例1で用いた、SUS316L材の文字盤に加えて、同様にSUS304材（Cr18wt%-Ni7.5wt%）、SUS310材（Cr25wt%-Ni20wt%）から全く同一形状に加工したサンプルをいずれも複数個準備した。これら3種類の文字盤を図1に示す炉に入れ、450℃に加熱した。ついで、フッ素系ガス（3vol%NF₃+97vol%N₂混合ガス）を20分間吹き込み、フッ化処理した後、浸炭性ガス（CO15vol%+H₂30vol%+CO₂1.5vol%，残部N₂）を21時間吹き込み浸炭処理したのち取り出した。3種とも外観は、黒色を呈していたが、ソフトブラストをかけた後、研削バレル研磨加工により黒色部を完全に除去した。硬化層の状況を調べ*30

| | 表面硬度 (Hv) () 内は芯部硬度 | 硬化層深さ (μm) | SST発錆までの 時間 (時間) |
|---------|-------------------------|---------------|---------------------|
| SUS316L | 920～980 (240) | 28 | 2000以上 |
| SUS310 | 880～930 (260～270) | 21 | 2000以上 |
| SUS304 | 1080～1120 (250) | 20 | 18 |

【0035】また、浸炭処理後の黒色品を50℃の15vol%HNO₃-5vol%HF溶液に20分間浸漬して黒色の異常層を除去し、硬化層の状況を調べた。表面硬度は、SUS316L品がHv850～900、SUS304品がHv450～500、SUS310品がHv830～850、硬化層の深さは、SUS316L品が27μm、SUS304品が6μm、SUS310品が20μmであった。これらの結果を下記の表3に示す。

【0036】

【表3】

| | 表面硬度 (Hv) | 硬化層深さ (μm) |
|---------|-----------|---------------|
| SUS316L | 850～900 | 27 |
| SUS310 | 830～850 | 20 |
| SUS304 | 450～500 | 6 |

【0037】上記表2および表3の結果からみて、SUS304材から加工した文字盤については、SUS316L、SUS310のものと比べて耐蝕性等に劣り、浸炭処理にそれほど適していないことが明らかである。な

*ところ、これも処理前と同様の外観を示すようになった。この文字盤についての硬化層の状況を調べると、表面硬度はHv830～880、硬化層の深さは29μmであった。つぎに、これら仕上げ処理後の文字盤をSSTに供したところ、両者共2000時間を越しても全く発錆せず、良好な耐蝕性を示した。これらの結果を下記の表1に示す。

【0032】

【表1】

※たところ、表面硬度でSUS316L品がHv920～980（芯部硬度Hv240）、SUS304品がHv1080～1120（芯部硬度Hv250）、SUS310品がHv880～930（芯部硬度Hv260～270）であった。硬化層深さは、SUS316L品が28μm、SUS304品が20μm、SUS310品が21μmであり、SUS316L品が最も硬化層が厚かった。つぎに、これら3種類の文字盤をSSTに供した。その結果、SUS316L品およびSUS310品は、2000時間を越しても発錆しなかったが、SUS304品については、18時間で発錆した。これらの結果を下記の表2に示す。

【0034】

【表2】

お、これら3種類の文字盤について強力永久磁石により磁性を調べたところ、SUS316L品およびSUS310品は、処理前も処理後も全く磁性がなかったのに対し、SUS304品では、処理前の段階でかなりの磁性が認められた。すなわち、オーステナイト系相が安定でなく、常温における加工により組織中に加工誘起マルテンサイトが生成していたものと考えられ、このため、良質な硬化層が得られなかったものと考えられる。

【0038】

【実施例3】実施例2で用いたSUS316L材およびSUS310材の文字盤を、図1に示す炉に装入し、480℃に加熱した後、フッ素系ガス（5vol%NF₃+95vol%N₂混合ガス）を20分間吹き込んでフッ化処理した後、さらに510℃まで昇温し、浸炭性ガス（CO20vol%+H₂42vol%+CO₂2vol%，残部N₂）を8時間吹き込み、浸炭処理を行ったのち取り出した。そのままの状態、硬化層の状況を調査したところ、表面硬度は、SUS316L品がHv1050～1120、SUS310品がHv1090～1150であった。硬化層の深さは、SUS316L品が45μm、SUS310品が38μmであった。これらの結果を下記の表4に示す。

【0039】

【表4】

| | 表面硬度 (Hv) | 硬化層深さ (μm) |
|---------|-----------|------------|
| SUS316L | 1050～1120 | 45 |
| SUS310 | 1090～1150 | 38 |

【0040】つぎに、実施例2と同様に50℃の20vol%HNO₃-5vol%HF水溶液に20分間浸漬した後取り出した。両者の硬化層の状況は、表面硬度で、SUS316L品がHv580～600、SUS310品がHv620～630であった。硬化層の深さは、いずれも15～22μmであり、しかも深さがばらついていた。これらの結果を下記の表5に示す。

【0041】

【表5】

| | 表面硬度 (Hv) | 硬化層深さ (μm) |
|---------|-----------|------------|
| SUS316L | 580～600 | 15～22* |
| SUS310 | 620～630 | 15～22* |

*深さばらつきあり

*【0042】さらに、浸炭処理の後、強バレル研磨加工を施したサンプルをSSTに供したが、SUS316L品が27時間、SUS310品が32時間で共に赤錆が発生した。これらの結果から、浸炭処理温度が510℃に達すると硬化層の耐蝕性が著しく低下することがわかる。

【0043】

【実施例4】実施例1で使用したものと同種のSUS316L材より成形加工した時計ケーシングを複数個用意した。これを図1に示す炉に装入し、480℃に加熱した後、フッ素系ガス（3vol%NF₃+97vol%N₂混合ガス）雰囲気下で20分間保持してフッ化処理を行った。ついで、20vol%NH₃+80vol%N₂混合ガスを同温度で30分間吹き込むことにより中間処理を行った。つぎに、NH₃ガスの吹き込みを停止し、浸炭性ガス（CO10vol%+H₂20vol%+CO₂0.5vol%，残部N₂）を吹き込み12時間保持して浸炭処理を行ったのち取り出した。このサンプルの硬化層の状況を調べたところ、最表層部に4～5μmの酸化異常層があり、この酸化異常層の厚さは実施例1、2、3と比べ、2倍程度厚く形成されている。これは、中間処理におけるNH₃ガスの添加により、最表層部にCrNが生成し、その影響があったものと推察される。ついで、50℃の15vol%HNO₃-5vol%HF水溶液に25分間浸漬して黒色の異常層を除去した後、硬化層の状況を調査したところ、表面硬度はHv770～920、硬化層の深さは31μmであり、実施例1よりもやや厚く、上記酸化異常層は完全に除去されていた。

【0044】以上の実施例1～4が示すように、本発明による硬化層の耐蝕性は、浸炭温度が480℃から510℃に至る間で急激に変化することを示しており、この温度範囲が遷移領域であることを物語っている。従って、本発明においては、500℃以下、好ましくは480℃以下の温度で浸炭処理を施したものを対象とする。

【0045】

【実施例5】実施例3で使用したSUS316L材と同一品種のワークピースを多数準備した。これらのピースを図1に示す炉を用いて下記の表6に示す各種の処理条件で浸炭処理を行った。そして、浸炭処理ののち、50℃に加熱した15vol%HNO₃-5vol%HF水溶液を使用して酸洗処理を行なった。そののち、表面硬度、硬化層深さおよびEPMA分析による表面の最大炭素濃度の調査を行った。その結果を下記の表7に示す。

【0046】

【表6】

| | 温度・時間 条件 | | 雰囲気条件 | |
|-------|----------|---------------|--|--|
| フッ化処理 | 温度 | 350℃ | 5 vol%NF ₃ + 95 vol%N ₂ | |
| | 時間 | 20分 | | |
| 浸炭処理 | 温度 | ①440℃ ②480℃ | ① P _c = 3.2 ② P _c = 0.75 ③ P _c = 0.15 | |
| | 時間 | 16時間 | | |

【0047】

【表7】

| 浸炭処理温度 | | 440℃ | 480℃ |
|--------------------------|--------------|----------|----------|
| P _c 値 3.2 | 表面硬度 (Hv) | 910~930 | 920~940 |
| | 硬化層深さ (μm) | 22~27 | 32~34 |
| | 最大炭素濃度 (wt%) | 2.3~2.4 | 2.45~2.6 |
| P _c 値 0.75 | 表面硬度 (Hv) | 850~880 | 900~920 |
| | 硬化層深さ (μm) | 21~22 | 32~33 |
| | 最大炭素濃度 (wt%) | 2.0~2.15 | 2.1~2.2 |
| P _c 値 0.15 | 表面硬度 (Hv) | 470~590 | 530~690 |
| | 硬化層深さ (μm) | 16~18 | 28~30 |
| | 最大炭素濃度 (wt%) | 1.2~1.6 | 1.2~1.8 |

【0048】上記表7の結果によれば、硬化層深さは主として浸炭処理温度に依存し、浸炭性ガス雰囲気のカーボンポテンシャル（P_c値）によってそれほど大きな影響はうけないことがわかる。一方、表面硬度は、雰囲気のカ_c値の影響を受けて変化するため、一定レベルの表面硬度（Hv800以上）を得るためには、雰囲気のカ_c値コントロールが必要であることがわかる。また、上記P_c値は、表面の最大炭素濃度にも影響していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸炭処理に用いる炉の構成図である。＊

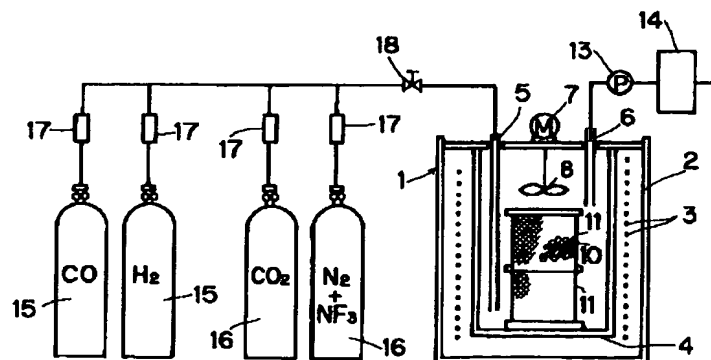
＊【図2】SUS316L未処理品（a）、SUS316L板状ピースを480℃で浸炭処理した処理品（b）およびSUS316L板材を600℃で浸炭処理した処理品（c）のX線回折図である。

【図3】SUS316L板状ピースを480℃で浸炭処理した処理品（b）のEPMA分析結果図である。

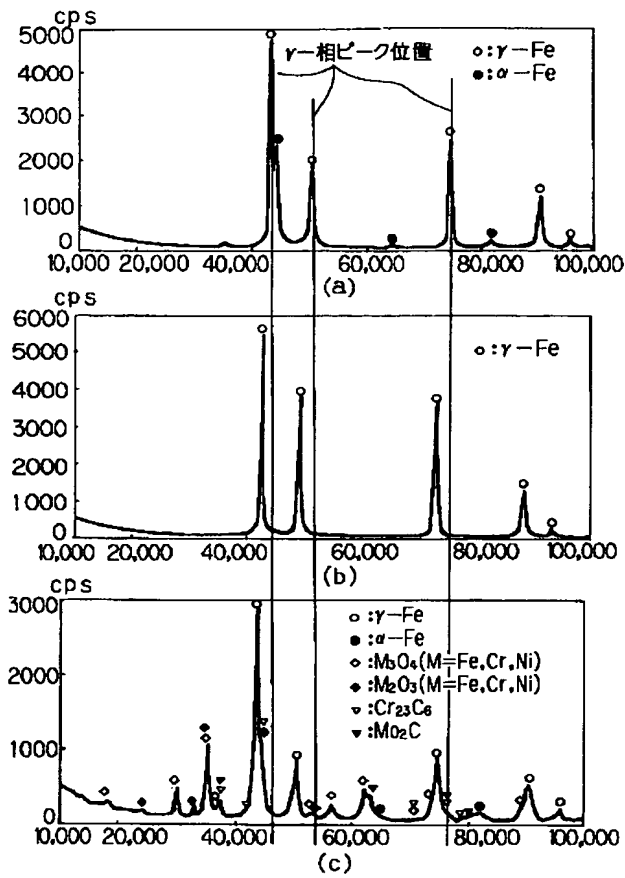
【図4】SUS316L板状ピースを440℃で浸炭処理した処理品（d）のEPMA分析結果図である。

30 【図5】SUS316L板状ピースを600℃で浸炭処理した処理品（c）のEPMA分析結果図である。

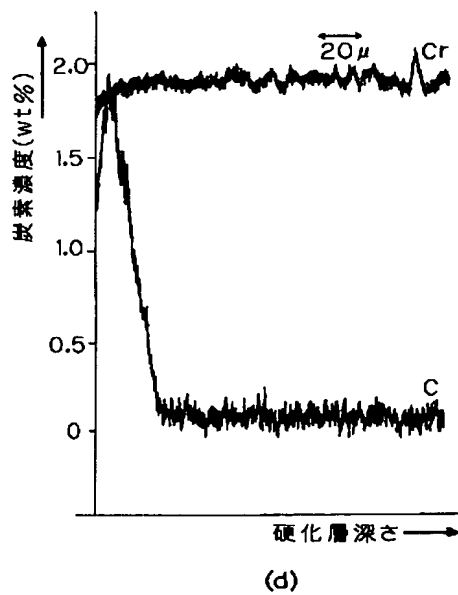
【図1】



【図2】



【図4】



【図5】

